

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-328287

(P2001-328287A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 J 2/32		B 4 1 J 31/00	A 2 C 0 6 5
	31/00	31/05	Z 2 C 0 6 8
	31/05	G 0 3 F 3/10	B
G 0 3 F 3/10		B 4 1 J 3/20	1 0 9 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-150875(P2000-150875)

(22) 出願日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 和地 直孝

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 宮宅 一仁

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2C065 AB03 AC03 AF02 CA03 CA08

2C068 AA06 BB18 BD32

(54) 【発明の名称】 多色画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度の画像を形成し得る多色画像形成方法の提供。

【解決手段】 受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有するイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの4種類の熱転写シートとを用い、各熱転写シートの画像形成層と前記受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、該熱転写シートの支持体側からマルチビーム2次元配列であるレーザ光を照射して、画像形成層のレーザ光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する工程を有し、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、0.5~0.7  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする多色画像形成方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有するイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの4種類の熱転写シートとを用い、各熱転写シートの画像形成層と前記受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、該熱転写シートの支持体側からマルチビーム2次元配列であるレーザ光を照射して、画像形成層のレーザ光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する工程を有する多色画像形成方法であって、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、0.5~0.7 $\mu$ mであることを特徴とする多色画像形成方法。

【請求項2】 前記レーザ光が、半導体レーザ光である請求項1に記載の多色画像形成方法。

【請求項3】 前記光熱変換層の830nmにおける光学濃度が、0.7~1.1である請求項1又は2に記載の多色画像形成方法。

【請求項4】 前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層が、カーボンブラックを含有する請求項1から3のいずれかに記載の多色画像形成方法。

【請求項5】 前記カーボンブラックが、着色力の異なる少なくとも2種類のカーボンブラックからなる請求項4に記載の多色画像形成方法。

【請求項6】 前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、0.2 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m未満である請求項1から5のいずれかに記載の多色画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光を用いて高解像度のフルカラー画像を形成する多色画像形成方法に関する。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザ記録により、印刷分野におけるカラーブルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラーブルーフ）、あるいはマスク画像を作製するのに有用な多色画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】グラフィックアート分野では、カラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行われるが、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラーブルーフを作製している。カラーブルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラーブルーフを得るために、カラーブルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙

を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラーブルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

【0003】乾式のカラーブルーフ作製法として、最近の印刷前工程（アブリレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラーブルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラーブルーフを作製するのが目的であり、一般的には、150線/インチ以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のブルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞込み込むことが可能なレーザ光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザ光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶解性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶解転写シート（特開平5-58045号公報）が知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザ光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶融し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】また、特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（0.03~0.3 $\mu$ m）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートが開示されている。この熱転写シートでは、レーザ光を照射されることによって、前記熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、低減され、熱転写シート上に積層配置した受像シート上に、高精細な画像が形成される。前記熱転写シートを用いた画像形成方法は、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザ光の照射を受けた領域で、熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

【0006】これらの画像形成方法は、受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は、高精細な画像が容易に得られるという利点を有し、カラーブルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラーブルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

【0007】レーザ光で画像記録をする際に、記録時間を短縮するために、複数のレーザビームを用いた、マルチビーム2次元配列からなるレーザ光が近年使用されている。従来の熱転写シートを用いてマルチビーム2次元配列であるレーザ光で記録すると、受像シート上に形成された転写画像の画像濃度が不十分となる場合がある。特に画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザ記録した場合に著しくなる。本発明者が検討した結果、画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザ照射した場合に生じる転写ムラが原因であることがわかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度の画像を受像シート上に形成し得る、多色画像形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有するイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの4種類の熱転写シートとを用い、各熱転写シートの画像形成層と前記受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、該熱転写シートの支持体側からマルチビーム2次元配列であるレーザ光を照射して、画像形成層のレーザ光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する工程を有する多色画像形成方法であって、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることを特徴とする多色画像形成方法である。

<2> 前記レーザ光が、半導体レーザ光である前記<1>に記載の多色画像形成方法である。

<3> 前記光熱変換層の $830 \text{ nm}$ における光学濃度が、 $0.7 \sim 1.1$ である前記<1>又は<2>に記載の多色画像形成方法である。

<4> 前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層が、カーボンブラックを含有する前記<1>から<3>のいずれかに記載の多色画像形成方法である。

<5> 前記カーボンブラックが、着色力の異なる少なくとも2種類のカーボンブラックからなる前記<4>に記載の多色画像形成方法である。

<6> 前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満である前記<1>から<5>のいずれかに記載の多色画像形成方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の多色画像形成方法の概略を図1を用いて説明する。熱転写シート10の画像形成層16の表面に、受像シート20を積層した画像形成用積層体30を用意する。熱転写シート10は、支持体12と、その上に、光熱変換層14、及び更にその上に、画像形成層16を有し、受像シート20は、支持体22と、その上に、受像層24を有し、熱転写シート10の画像形成層16の表面には、受像層24が接触するように積層される(図1(a))。その積層体30の熱転写シート10の支持体12側から、レーザ光を画像様に時系列的に照射すると、熱転写シート10の光熱変換層14のレーザ光被照射領域が発熱し、画像形成層16との密着力が低下する(図1(b))。その後、受像シート20と熱転写シート10とを剥離すると、画像形成層16のレーザ光被照射領域16'が、受像シート20の受像層24上に転写される(図1(c))。

【0011】熱転写シートと受像シートの接合は、レーザ光照射操作の直前に行ってもよい。このレーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム(内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラム)の表面に真空引きにより密着させ、その状態で外側、即ち熱転写シート側よりレーザ光を照射させることにより行われる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させる。

【0012】本発明の多色画像形成方法においては、光照射に用いられるレーザ光が、マルチビーム2次元配列であることを特徴とする。マルチビーム2次元配列とは、レーザ照射によって記録する際に、複数のレーザビームを使用し、これらのレーザビームのスポット配列が、主走査方向に沿って複数列、副走査方向に沿って複数行からなる2次元平面配列をしていることをいう。マルチビーム2次元配列であるレーザ光を使用することにより、レーザ記録に要する時間を短縮することができる。

【0013】本発明で使用されるレーザ光は、マルチビーム2次元配列であれば特に制限なく使用することができ、アルゴンイオンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光等のガスレーザ光、YAGレーザ光等の固体レーザ光、半導体レーザ光、色素レーザ光、エキシマレーザ光等の直接的なレーザ光が利用される。あるいは、これらのレーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。本発明の多色画像形成方法においては、出力パワーや変調のし易さ等を考慮すると、半導体レーザ光を用いることが好ましい。また、本発明の多色画像形成方法では、レーザ光は、光熱変換層上でのビーム径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ (特に $6 \sim 30 \mu\text{m}$ )の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は $1 \text{ m/秒}$ 以

上(特に3m/秒以上)とすることが好ましい。

【0014】また、本発明の多色画像形成方法は、ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、0.5~0.7μmであることを特徴とする。このようにすることにより、ブラックの熱転写シートをレーザ照射した際に、転写ムラによる濃度の低下を抑えることができる。前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が0.5μm未満であると、高エネルギーで記録した際に、転写ムラにより画像濃度が大きく低下し、印刷のブレイクとして必要な画像濃度を達成することができない。この傾向は、高温条件下でより顕著となるため、環境による濃度変化が大きくなってしまふ。一方、前記層厚が0.7μmを超えると、レーザ記録時に転写感度が低下し、小点の付きが悪化したり、細線が細くなってしまう。この傾向は、低温条件下でより顕著である。また、解像力が悪化することがある。前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚は、より好ましくは0.55~0.65μmであり、特に好ましくは0.60μmである。

【0015】更に、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、0.5~0.7μmであり、前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、0.2μm以上0.5μm未満であることが好ましい。前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚\*

配合条件	LDPE樹脂	101.89g
	ステアリン酸カルシウム	1.39g
	イルガノックス1010	0.87g
	試料カーボンブラック	69.43g

次に、120℃で、2本ロールミルにてカーボンブラック濃度が1重量%になるように希釈する。

【0018】希釈コンパウンド作製条件

LDPE樹脂 58.3g  
ステアリン酸カルシウム 0.2g  
カーボンブラック40重量%配合樹脂 1.5g  
スリット幅0.3mmでシート化し、このシートをチップに切断、240℃のホットプレート上で65±3μmのフィルムに成形する。

【0019】多色画像を形成する方法としては、前記熱転写シートを用いて、同一の受像シート上に多数の画像層(画像が形成された画像形成層)を繰返し重ね合わせて多色画像を形成してもよく、複数の受像シートの受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写することにより、多色画像を形成してもよい。後者については、例えば、相互に異なる色相を有する色剤を含む画像形成層を有する熱転写シートを用意し、これと、受像シートとを組み合わせた画像形成用積層体を独立に四種(四色、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック)製造※50

\*が0.2μm未満であると、レーザ記録時に転写ムラによる濃度低下が生じることがあり、一方、0.5μm以上では、転写感度の低下又は解像力の悪化を生じることがある。より好ましくは、0.3~0.45μmである。

【0016】前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層は、カーボンブラックを含有することが好ましく、該カーボンブラックは、着色力の異なる少なくとも2種類のカーボンブラックからなることが、P/B(ビグメント/バインダー)比を一定の範囲にしつつ、反射濃度を調節することができるため好ましい。カーボンブラックの着色力は、種々の方法によって表されるが、例えば、特開平10-140033号公報に記載のPVC黒度等が挙げられる。PVC黒度とは、カーボンブラックをPVC樹脂に添加、2本ロールにより分散、シート化し、三菱化学(株)カーボンブラック「#40」、「#45」の黒度を各々1点、10点と基準値を定め、試料の黒度を視感判定により評価したものである。本発明においては、PVC黒度の異なる2種以上のカーボンブラックを、目的に応じて適宜選択して使用することができる。

【0017】以下に、具体的なサンプル作製方法を述べる。

<サンプル作製方法>250ccバンバリーミキサーにてLDPE樹脂に試料カーボンブラックを40重量%配合し、115℃、4分混練りする。

※する。各々の積層体に、例えば、色分解フィルタを介して、画像に基づくデジタル信号に従うレーザ光照射を行い、それに続いて、熱転写シートと受像シートとを剥離し、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成する。次に、形成された各々の色分解画像を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体、もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させることにより、多色の画像を形成することができる。

40 【0020】以下に、本発明の多色画像形成方法に用いられる熱転写シート及び受像シートについて説明する。[熱転写シート]本発明に用いられる熱転写シートは、支持体上に、少なくとも光熱変換層及び画像形成層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

【0021】(支持体)熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチ

レン-アクリロニトリル共重合体等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。尚、前記熱転写シートをレーザ記録を利用したカラーブローフの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザ光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成するのが好ましい。

【0022】熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行ってもよい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常0.01~2 $\mu$ mである。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層や帯電防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行うこともできる。

【0023】(光熱変換層)前記光熱変換層は、光熱変換物質、バインダ樹脂、及び必要に応じてマッド材を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。前記光熱変換物質は、照射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質である。一般的には、レーザ光を吸収することのできる色素(顔料を含む。以下、同様である。)である。赤外線レーザにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。前記色素の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフトロシアニン等の可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料(インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料)、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。中でも、シアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質として使用すると、光熱変換層を薄層化することができ、その結果、熱転写シートの記録感度をより向上させることができるので好ましい。光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

【0024】光熱変換層に含有されるバインダ樹脂としては、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。更に、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解

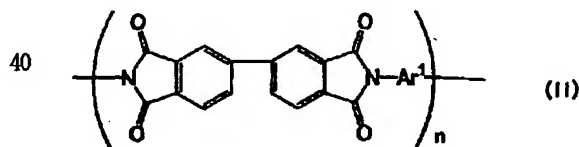
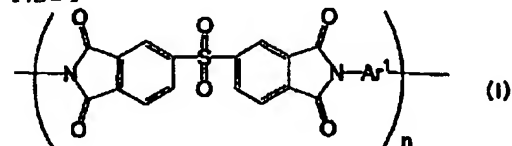
しない、耐熱性を有する樹脂であると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持できるので好ましい。具体的には、熱分解温度(TGA法で10℃/分の昇温速度で、空気気流中で5%重量減少する温度)が400℃以上の樹脂が好ましく、前記熱分解温度が500℃以上の樹脂がより好ましい。また、バインダ樹脂は、200℃以上400℃以下のガラス転移温度を有するのが好ましく、250℃以上350℃以下のガラス転移温度を有するのがより好ましい。ガラス転移温度が200℃より低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります。400℃より高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合があります。尚、光熱変換層のバインダ樹脂の耐熱性(例えば、熱変形温度や熱分解温度)は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

【0025】具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素/メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド樹脂が好ましい。

【0026】特に、下記一般式(I)~(VII)で表されるポリイミド樹脂は、有機溶媒に可溶であり、これらのポリイミド樹脂を使用すると、熱転写シートの生産性が向上するので好ましい。また、光熱変換層用塗布液の粘度安定性、長期保存性、耐湿性が向上する点でも好ましい。

【0027】

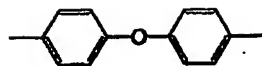
【化1】



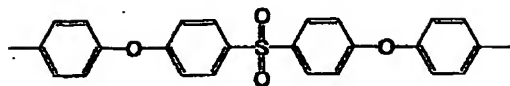
【0028】前記一般式(I)及び(II)中、Ar<sup>1</sup>は、下記構造式(1)~(3)で表される芳香族基を示し、nは、10~100の整数を示す。

【0029】

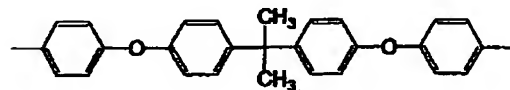
【化2】



(1)



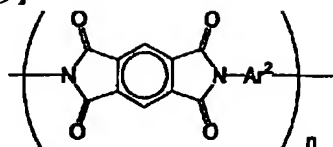
(2)



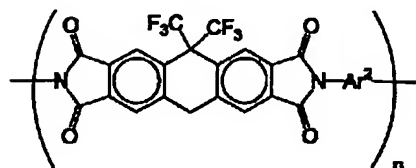
(3)

【0030】

【化3】



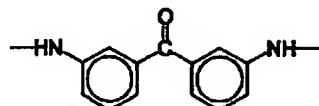
(III)



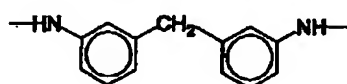
(IV)

20

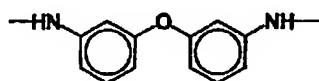
\*



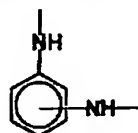
(4)



(5)



(6)



(7)

【0031】前記一般式 (III) 及び (IV) 中、Ar<sup>2</sup>は、下記構造式 (4) ~ (7) で表される芳香族基を示し、nは、10~100の整数を示す。

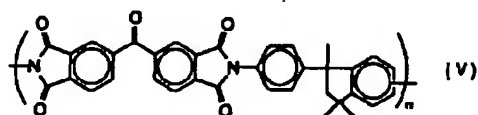
【0032】

【化4】

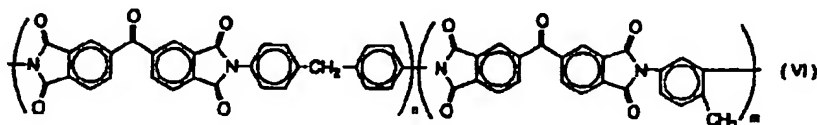
【0033】

【化5】

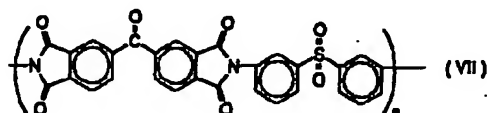
\*



(V)



(VI)



(VII)

【0034】前記一般式 (V) ~ (VII) 中、n及びmは10~100の整数を示す。式 (VI) において、n:mの比は6:4~9:1である。

※【0035】尚、樹脂が有機溶媒に可溶であるか否かを判断する目安としては、25℃において、樹脂がN-メ

※50 チルピロリドン100重量部に対して、10重量部以上

溶解することを基準とし、10重量部以上溶解する場合は、光熱変換層用の樹脂として好ましく用いられる。より好ましくは、N-メチルピロリドン100重量部に対して、100重量部以上溶解する樹脂である。

【0036】光熱変換層に含有されるマット材としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができる。この無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫黄バリウム、硫黄マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素等の金属塩、カオリン、クレ

ー、タルク、亜鉛華、鉛白、ジークライト、石英、ケイソウ土、バーライト、ベントナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。有機微粒子としては、フッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、スチレン-アクリル共重合体樹脂粒子、シリコン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

【0037】マット材の粒径は、通常、0.3~30 $\mu$ mであり、好ましくは0.5~20 $\mu$ mであり、添加量は0.1~100mg/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0038】光熱変換層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘剤、帯電防止剤等が添加されてもよい。

【0039】光熱変換層は、光熱変換物質とバインダ樹脂とを溶解し、これに必要に応じてマット材及びその他の成分を添加した塗布液を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリイミド樹脂を溶解するための有機溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ジグライム、キシレン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、1,4-

ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジメチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキサイド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エタノール、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常、300℃以下の温度で行い、200℃以下の温度で行うのが好ましい。支持体として、ポリエチレンテレフタレートを使用する場合は、80~150℃の温度で乾燥するのが好ましい。

【0040】光熱変換層におけるバインダ樹脂の量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またポリイミド樹脂が多すぎると、一定の光吸収率を達成するために光熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。光熱変換層における光熱変換物質とバインダ樹脂との固形分重量比は、1:20~2:1であるのが好ましく、特に、1:10~2:1であるのがより好ましい。また、光熱変換層を薄層化すると、前記した様に、

熱転写シートを高感度化できるので好ましい。光熱変換層は、0.03~1.0 $\mu$ mであるのが好ましく、0.05~0.5 $\mu$ mであるのがより好ましい。また、光熱変換層は、波長830nmの光に対して、0.7~1.1の光学濃度を有していると、画像形成層の転写感度が向上するので好ましく、前記波長の光に対して0.8~1.0の光学濃度を有しているとより好ましい。波長830nmにおける光学濃度が0.7未満であると、照射された光を熱に変換することが不十分となり、転写感度が低下することがある。一方、1.1を超えると、記録時に光熱変換層の機能に影響を与え、かぶりが発生することがある。

【0041】(画像形成層)画像形成層は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有し、更に、層を形成するためのバインダ樹脂、及び所望により、その他の成分を含有する。顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているため、用途に応じて、適宜選択すればよい。前記熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。画像形成層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

#### 【0042】1) 黄色顔料

ハンザイエローG、ハンザイエロー5G、ハンザイエロー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローHR。

#### 2) 赤色顔料

パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキレッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキB。

#### 3) 青色顔料

フタロシアニンブルー、ビクトリアブルーレーキ、ファーストスカイブルー。

#### 4) 黒色顔料

カーボンブラック。

【0043】前記顔料の平均粒径としては、0.03~1 $\mu$ mが好ましく、0.05~0.5 $\mu$ mがより好ましい。前記粒径が0.03 $\mu$ m未満であると、分散コストが上がったり、分散液がゲル化等を起こすことがあり、一方、1 $\mu$ mを超えると、顔料中の粗大粒子が、画像形



成層と受像層との密着性を阻害することがある。

【0044】画像形成層のバインダ樹脂としては、軟化点が40～150℃の非晶質有機高分子重合体が好ましい。前記非晶質有機高分子重合体としては、例えば、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0045】画像形成層は、顔料を30～70重量%含有しているのが好ましく、30～50重量%含有しているのがより好ましい。また、画像形成層は、樹脂を70～30重量%含有しているのが好ましく、70～40重量%含有しているのがより好ましい。

【0046】前記画像形成層は、以下の①～③の成分を前記その他の成分として含有することができる。

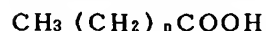
#### ①ワックス類

ワックス類としては、鉱物系のワックス類、天然ワックス類、合成ワックス類等が挙げられる。前記鉱物系のワックスの例としては、パラフィンワックス、マイクロリスチリンワックス、エステルワックス、酸化ワックス等の石油ロウ、モンタンロウ、オゾケライト、セレスン等が挙げられる。なかでも、パラフィンワックスが好ましい。該パラフィンワックスは、石油から分離されるものであり、その融点によって各種のものが市販されている。前記天然ワックスの例としては、カルナバロウ、木ロウ、オウリキュリーロウ、エスパロウ等の植物ロウ、密ロウ、昆虫ロウ、セラックロウ、鯨ロウ等の動物ロウが挙げられる。

【0047】前記合成ワックスは、一般に滑剤として用いられ、通常は高級脂肪酸系の化合物からなる。このような合成ワックスの例としては、下記のものが挙げられる。

#### 1) 脂肪酸系ワックス

下記一般式で表される直鎖の飽和脂肪酸：



前記式中、nは6～28の整数を示す。具体例として

は、ステアリン酸、ベヘン酸、バルミチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アゼライン酸等が挙げられる。

#### 2) 脂肪酸エステル系ワックス

前記脂肪酸のエステルの具体例としては、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ラウリル、ベヘン酸エチル、ベヘン酸ヘキシル、ミリスチン酸ベヘニル等が挙げられる。

#### 3) 脂肪酸アミド系ワックス

前記脂肪酸のアミドの具体例としては、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等が挙げられる。

#### 4) 脂肪族アルコール系ワックス

下記一般式で表される直鎖飽和脂肪族アルコール：



前記式中、nは6～28の整数を表す。具体例としては、ステアリンアルコール等が挙げられる。

【0048】前記1)～4)の合成ワックスのなかでも、特にステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等の高級脂肪酸アミドが好適である。尚、前記ワックス系化合物は、所望により単独もしくは適宜組合せて使用することができる。

#### 20 【0049】②可塑剤

前記可塑剤としては、エステル化合物が好ましく、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ化合物等、公知の可塑剤が挙げられる。これらの中でもビニルモノマーのエステル、特に、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルが、添加による転写感度の向上や転写ムラの改良効果、及び破断伸びの調節効果が大きい点で好ましい。

【0050】前記アクリル酸又はメタクリル酸のエステル化合物としては、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート等が挙げられる。

【0051】また、前記可塑剤は高分子であってもよく、なかでもポリエステルは、添加効果が大きい点、及び保存条件下で拡散し難い点等で好ましい。該ポリエステルとしては、例えば、セバシン酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル等が挙げられる。尚、画像形成層中に含有させる前記添加剤は、これらに限定されるものではない。また、可塑剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。



【0052】画像形成層中の前記添加剤の含有量が多すぎると、転写画像の解像度が低下したり、画像形成層自身の膜強度が低下したり、光熱変換層と画像形成層との密着力の低下による未露光部の受像シートへの転写が起きる場合がある。上記観点から、前記ワックス類の含有量としては、画像形成層中の全固形分の0.1~30重量%が好ましく、1~20重量%がより好ましい。また、前記可塑剤の含有量としては、画像形成層中の全固形分の0.1~20重量%が好ましく、0.1~10重量%がより好ましい。

#### 【0053】③その他

画像形成層は、更に、上記の成分の他に、界面活性剤、無機あるいは有機微粒子（金属粉、シリカゲル等）、オイル類（アマニ油、鉱油等）、増粘剤、帯電防止剤等を含有してもよい。黒色の画像を得る場合を除き、画像記録に用いる光源の波長を吸収する物質を含有することで、転写に必要なエネルギーを少なくできる。光源の波長を吸収する物質としては、顔料、染料のいずれでも構わないが、カラー画像を得る場合には、画像記録に半導体レーザ等の赤外線光源を使用して、可視部に吸収の少ない、光源の波長の吸収の大きな染料を使用することが、色再現上好ましい。近赤外線染料の例としては、特開平3-103476号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0054】画像形成層は、顔料と前記バインダ樹脂等とを溶解又は分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上（光熱変換層上下に感熱剥離層が設けられている場合は、該層上）に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液の調製に使用される溶媒としては、n-プロピルアルコール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

【0055】前記熱転写シートの光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水等を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマー又は低分子化合物）、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマー又は低分子化合物）等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0056】熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着され

ているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。尚、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

10 【0057】感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組合せることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のポリマーバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の重量比は0.02:1~3:1であることが好ましく、0.05:1~2:1であることが更に好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1μmであり、0.05~0.5μmの範囲にあることが好ましい。

30 【0058】支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、50%以下、好ましくは10%以下である。尚、前記熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

40 【0059】前記熱転写シートは、下記の受像シートと組み合わせられて使用され得る。

50 【受像シート】受像シートは、通常、支持体と、その上に、1以上の受像層が設けられ、所望により、支持体と受像層との間にクッション層、剥離層、及び中間層のいずれか1層又は2層以上を設けた構成である。また、支持体の受像層とは反対側の面に、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

【0060】(支持体)前記支持体としては、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、紙等のような通常のシート状の基材が挙げられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート、ポリエステルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷紙、コート紙等を用いることができる。

【0061】支持体が、微小な空隙(ボイド)を有すると、カールを防止でき、画質を向上させることができるので好ましい。このような支持体は、例えば、熱可塑性樹脂と、無機顔料や前記熱可塑性樹脂と非相溶性の高分子等からなる填料とを混合した混合溶融物を、溶融押出機によって単層又は多層のフィルムとし、更に1ないし2軸に延伸することにより作製することができる。この場合、樹脂及び填料の選定、混合比率、延伸条件等によって空隙率が決定される。

【0062】前記熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、及びポリエチレンテレフタレート樹脂が、結晶性が良く、延伸性が良く、ボイドの形成も容易であるので好ましい。前記ポリオレフィン樹脂、又はポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とし、それに適宜少量の他の熱可塑性樹脂を併用することが好ましい。前記填料として用いられる無機顔料としては、平均粒径が1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下のものが好ましく、炭酸カルシウム、クレイ、けいそう土、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ等を用いることができる。また、填料として用いられる非相溶性の樹脂としては、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いる場合は、ポリエチレンテレフタレートを填料として組み合わせるのが好ましい。尚、支持体における、無機顔料等の填料の含有率は、体積で2~30%程度が一般的である。

【0063】受像シートの支持体の厚さは、通常10~400 $\mu$ mであり、25~200 $\mu$ mであるのが好ましい。また、支持体の表面は、受像層(あるいはクッション層)との密着性、又は熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0064】(受像層)受像シートの表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、受像層を1以上設けることが好ましい。受像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層であるのが好ましい。前記バインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートの

ルビロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエン-スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が90℃より低いポリマーであることが好ましい。このために、受像層に可塑剤を添加することも可能である。また、バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、そのT<sub>g</sub>が30℃以上であることが好ましい。受像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

【0065】受像層上に一旦画像を形成した後、印刷紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a)付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b)有機ポリマー、c)光重合開始剤、及び必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組合せを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル(例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート)が用いられる。

【0066】前記有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の0.1~20重量%の割合で用いられる。

【0067】受像層の厚みは0.3~7 $\mu$ m、好ましくは0.7~4 $\mu$ mである。0.3 $\mu$ m未満の場合、印刷紙への再転写の際に膜強度が不足し破れ易い。厚すぎると、本紙再転写後の画像の光沢が増し、印刷物への近似性が低下する。

【0068】(その他の層)支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写シートと受像シートの間に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白メケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。更に、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上さ

せることができる。

【0069】クッション層は、受像層に応力が加えられた際に変形し易い構成であり、前記効果を達成するには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂からなるのが好ましい。クッション層の弾性率としては、室温で  $9.8 \times 10^5 \sim 4.9 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、特に好ましくは  $2.9 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7 \text{ Pa}$  であるのが好ましい。また、ゴム等の異物をめり込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度(25℃、100g、5秒)が10以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は80℃以下、好ましくは25℃以下である。これらの物性、例えば、Tgを調節するために可塑剤をポリマーバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

【0070】クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。尚、クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常3~100μm、好ましくは10~52μmである。

【0071】受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1~2μm程度で設けることも好ましい。この剥離層は、受像層塗布時の塗布溶剤のバリアーとしての機能を持つことが好ましい。

【0072】前記熱転写シートと組み合わせられる受像シートは、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像シートは、支持体/クッション性受像層、あるいは支持体/下塗り層/クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能のようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合、印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。尚、クッション性受像層の厚みは5~100μm、好ましくは10~40μmである。

【0073】また、受像シートには、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設ける\*

〔光熱変換層用塗布液組成〕

・赤外線吸収色素

(「NK-2014」、日本感光色素(株)製)

・ポリイミド樹脂

(「リカコートSN-20」、新日本理化学(株)製、熱分解温度:510℃)

\*と、受像シートの搬送性が良化するので好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマット材を添加すると、記録装置内での搬送性を良好させる点で好ましい。前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マット材の場合、平均粒径0.5~10μmの粒子を層中、0.5~80%程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が23℃、50%RHの条件で $10^{12} \Omega$ 以下、より好ましくは $10^9 \Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0074】前記熱転写シートと前記受像シートは、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用され得る。熱転写シートと受像シートとの積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は160℃以下、もしくは130℃が好ましい。

【0075】積層体を得る別の方法として、真空密着法も好適に用いられる。真空密着法は、真空引き用のサクシオン孔が設けられたドラムの上に、先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像シートよりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイーズローラーで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラー等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

【0076】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「重量部」を意味する。

(実施例1)

—熱転写シートK(ブラック)の作製—

1) 光熱変換層用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

7. 6部

29. 3部

## 21

・N,N-ジメチルホルムアミド

・メチルエチルケトン

・界面活性剤

(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業社製)

・マット材

(「シーホスターKEP150」:シリカゲル粒子、日本触媒(株)製)

## 22

1500部

360部

0.5部

1.7部

## 【0077】2) 支持体表面への光熱変換層の形成

厚さ75 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)の一方の表面(中心線平均粗さ0.04 $\mu$ m)

上に、上記光熱変換層用塗布液を回転塗布機(ホワイラー)

を用いて塗布した後、塗布物を120℃のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。

得られた光熱変換層は、波長830nm付近に吸収があり、その吸光度(光学濃度:OD)を島津社製

UV-可視分光光度計UV-2400で測定したところ、

\*ろ、OD=0.9であった。層厚は、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.3 $\mu$ mであった。

## 【0078】3) ブラック画像形成層用塗布液の調製

[ブラック顔料分散母液組成]

・ポリビニルブチラール

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・顔料

(カーボンブラック「MA-100」、三菱化成(株)製、PVC黒度:10)

・顔料

(カーボンブラック「#5」、三菱化成(株)製、PVC黒度:1)

・分散助剤

(「ソルスパースS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール

## 【0079】次に、下記の成分をスターラーで攪拌しな

\*ら混合して、ブラック画像形成層用塗布液を調製し \*

## [ブラック画像形成層用塗布液組成]

・上記ブラック顔料分散母液

・ポリビニルブチラール

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製)

(ラウリル酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製)

(パルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成(株)製)

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製)

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製)

・ロジン

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

・界面活性剤

(「メガファックF-176P」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

・無機顔料

(「MEK-ST」、30%メチルエチルケトン溶液、日産化学(株)社製)

・n-プロピルアルコール

・メチルエチルケトン

得られたブラック画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザ散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、

平均粒径0.25 $\mu$ mであり、1 $\mu$ m以上の粒子の割合

は、0.5%であった。

## ★【0080】4) 光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成

前記光熱変換層の表面に、上記ブラック画像形成層用塗

\*50 布液をホワイラーを用いて1分間塗布した後、塗布物を

100℃のオープン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にブラック画像形成層を形成した。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層及びブラック画像形成層が、この順で設けられた熱転写シートKを作製した。熱転写シートKのブラック画像形成層の光学濃度（光学濃度：OD）を、マクベス濃度計「TD-904」（Wフィルター）で測定したところ、OD=0.91であった。また、ブラック画像形成層の層厚を測定したとこ

\*ろ、平均で0.60 $\mu$ mであった。

【0081】—熱転写シートY（イエロー）の作製—  
上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のイエロー画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートYを作製した。得られた熱転写シートYの画像形成層の層厚は、 $0.42\mu\text{m}$ であった。

[イエロー顔料分散母液組成]

・ポリビニルブチラール	7.1部
(「エスレック B B L-SH」、積水化学工業(株)製)	
・顔料	12.9部
(イエロー顔料(P. Y. 139))	
・分散助剤	0.6部
(「ソルスパス S-20000」、ICI(株)製)	
・n-プロピルアルコール	79.4部

【0082】

[イエロ一画像形成層用塗布液組成]

・上記イエロー顔料分散母液	126部
・ポリビニルブチラール	4.6部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)	
・ワックス系化合物	
(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)	0.7部
(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製)	0.7部
(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製)	0.7部
(パルミチン酸アミド「ダイヤミットKP」、日本化成(株)製)	0.7部
(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製)	0.7部
(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製)	0.7部
・ノニオン系界面活性剤	0.4部
(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)	
・ロジン	2.4部
(「KE-311」、荒川化学(株)製)	
・界面活性剤	0.8部
(「メガファックF-176P」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)	
・n-プロピルアルコール	793部
・メチルエチルケトン	198部

【0083】—熱転写シートM（マゼンタ）の作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のマゼンタ画像形成層※40

※用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートMを作製した。得られた熱転写シートMの画像形成層の層厚は、 $0.38\mu\text{m}$ であった。

〔マゼンダ顔料分散母液組成〕

・ポリビニルブチラル 12.6部  
 (「デンカブチラル#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化  
 点57℃)  
 ・顔料 15.0部  
 (マゼンタ顔料「シムラブリリアントカーミン6B-229」、大日本インキ化  
 学工業(株)製)  
 ・分散助剤 0.6部  
 (「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)  
 ・n-プロピルアルコール 79.4部

## 【0084】

## [マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

・上記マゼンタ顔料分散母液	163部
・ポリビニルブチラール	4.0部
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ヒカット軟化点57℃)	
・ワックス系化合物	
(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)	1.0部
(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製)	1.0部
(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製)	1.0部
(バルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成(株)製)	1.0部
(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製)	1.0部
(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製)	1.0部
・ノニオン系界面活性剤	0.7部
(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)	
・ロジン	4.6部
(「KE-311」、荒川化学(株)製)	
・モノマー	2.5部
(「PET-4A」、新中村化学(株)製)	
・界面活性剤	1.3部
(「メガファックF-176P」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)	
・n-プロピルアルコール	848部
・メチルエチルケトン	246部

## 【0085】-熱転写シートC(シアン)の作製-

\*塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様に

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のシアン画像形成層用\*

して、熱転写シートCを作製した。得られた熱転写シートCの画像形成層の層厚は、0.45μmであった。

## [シアン顔料分散母液組成]

・ポリビニルブチラール	12.6部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)	
・顔料	15.0部
(シアン顔料(Pigment Blue 15、「#700-10 FG CY-Blue」)	
・分散助剤	0.8部
(「PW-36」、楠本化成(株)製)	
・n-プロピルアルコール	110部

## 【0086】

## [シアン画像形成層用塗布液組成]

・上記シアン顔料分散母液	118部
・ポリビニルブチラール	5.2部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)	
・ワックス系化合物	
(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)	1.0部
(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製)	1.0部
(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製)	1.0部
(バルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成(株)製)	1.0部
(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」(日本化成(株)製)	1.0部
(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製)	1.0部
・ロジン	2.8部
(「KE-311」、荒川化学(株)製)	
・モノマー	1.7部
(「PET-4A」、新中村化学(株)製)	

27

28

・界面活性剤

1.7部

(「メガファックF-176P」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

・n-プロピルアルコール

890部

・メチルエチルケトン

247部

## 【0087】-受像シートの作製-

\*塗布液を調製した。

下記の組成のクッション性中間層用塗布液及び受像層用\*

1) クッション性中間層用塗布液

・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

20部

(「MPR-TSL」、日信化学(株)製)

・可塑剤

10部

(「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製)

・界面活性剤

0.5部

(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)

・帯電防止剤

0.3部

(「SAT-5 Supper(IC)」、日本純薬(株)製)

・メチルエチルケトン

60部

・トルエン

10部

・N, N-ジメチルホルムアミド

3部

## 【0088】

2) 受像層用塗布液

・ポリビニルブチラール

8部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・帯電防止剤

0.7部

(「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)

・界面活性剤

0.1部

(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)

・n-プロピルアルコール

20部

・メタノール

20部

・1-メトキシ-2-プロパノール

50部

【0089】小幅塗布機を用いて、白色PET支持体(「ルミラーE-68L」、東レ(株)製、厚み135 $\mu$ m)上に、上記のクッション製中間層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション性中間層の層厚が約20 $\mu$ m、受像層の層厚が約2 $\mu$ mとなるように塗布量を調節した。作製した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、下記のレーザ光による画像記録に用いた。

## 【0090】-転写画像の形成-

直径1mmの真空セクション孔(3cm $\times$ 8cmのエリアに1個の面密度)が開けられている直径25cmの回転ドラムに、上記で作製した受像シート(25cm $\times$ 35cm)を巻き付け、真空吸着させた。次いで、30cm $\times$ 40cmに切断した前記熱転写シートK(ブラッ ※

レーザパワー 110mW

主走査速度 6/秒

副走査ピッチ 6.35 $\mu$ m環境湿度 18 $\pm$ 30%, 23 $\pm$ 50%, 26 $\pm$ 65%の3条件

前記レーザ記録が終了した積層体を、ドラムから取り出し、熱転写シートKを受像シートから手で引き剥がした★50

30 $\times$ ク)を前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1気圧に対して-150mmHgであった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長830nmの半導体レーザ光を、光熱変換層の表面で7 $\mu$ mのスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向(主走査方向)に対して、直角方向に移動させながら(副走査)、積層体へレーザ画像(画線)記録を行った。レーザ照射条件は、以下の通りである。また、本実施例で使用したレーザビームは、主走査方向に5列、副走査方向に3列の平行四辺形からなるマルチビーム2次元配列からなるレーザビームを使用した。

★ところ、熱転写シートKの画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シートKから受像シートに転写されているの



が確認された。

【0091】上記と同様にして、前記熱転写シートY、熱転写シートM、及び熱転写シートCの各熱転写シートから、受像シート上に画像を転写した。転写された4色の画像を、記録紙に更に重ねて転写し、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。

【0092】＜ブラック画像部の反射濃度(OD)の測定及び画像転写率の算出＞前記熱転写シートK(ブラック)を用いて、各温湿度条件下で得られた転写画像の画像濃度を、反射マクベス濃度計「RD-918」(Wフィルター)を用いて測定したところ、反射濃度(OD)は下記表1のような値となった。前記熱転写シートKを、熱ラミネーターを用い、レーザ記録をすることなく受像シート上へ転写し、得られた黒色画像の反射濃度(OD)を、上記方法により測定したところ、1.88であり、レーザ記録による画像転写率は、それぞれ98.4%、96.8%、96.3%であった。

【0093】＜ブラック画質の評価＞前記熱転写シートK(ブラック)を用いて、各温湿度条件下で得られた転写画像のベタ部分及び線画部分を、光学顕微鏡で観察したところ、いずれの環境条件においても、ベタ部における隙間は見られず、また線画の解像力は良好な結果であり、環境条件への依存性が少ない黒色転写画像を得ることができた。画質の評価は、以下の基準により目視で行った。

ーベタ部ー

○：記録時の隙間や転写不良部分がない。

△：記録時の隙間や転写不良が部分的に存在する。

×：記録時の隙間や転写不良が全面に存在する。

ー線画部ー

○：線画のエッジがシャープであり、良好な解像力を有する。

△：線画のエッジがギザギザしており、部分的にブリッチングが発生している。

×：全面的にブリッチングが発生している。

【0094】(実施例2)実施例1において、熱転写シートKを下記熱転写シート(K-2)に代えた以外は、実施例1と同様にして、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。熱転写シート(K-2)は、前記熱転写シートKにおけるブラック画像形成層用塗布液の調製に使用したカーボンブラック「#5」を全てカーボンブラック「MA-100」に代えた以外は、実施例1と同様にして作製した。(画像形成層の層厚：0.59 $\mu$ m)

得られた熱転写シート(K-2)を用いて、実施例1と同様にして、ブラック画像部の反射濃度(OD)を測定し、画像転写率を算出し、更にブラック画質を評価した(熱ラミネーターによるベタ濃度：2.01)。評価結果を下記表1に示す。

【0095】(実施例3)実施例1において、熱転写シートKを下記熱転写シート(K-3)に代えた以外は、実施例1と同様にして、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。熱転写シート(K-3)は、前記熱転写シートKにおけるブラック画像形成層用塗布液の調製に使用したカーボンブラック「MA-100」を全てカーボンブラック「#5」に代えた以外は、実施例1と同様にして作製した。(画像形成層の層厚：0.62 $\mu$ m)

得られた熱転写シート(K-3)を用いて、実施例1と同様にして、ブラック画像部の反射濃度(OD)を測定し、画像転写率を算出し、更にブラック画質を評価した(熱ラミネーターによるベタ濃度：1.79)。評価結果を下記表1に示す。

【0096】(実施例4)実施例1において、熱転写シートKを下記熱転写シート(K-4)に代えた以外は、実施例1と同様にして、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。熱転写シート(K-4)は、前記熱転写シートKにおけるブラック画像形成層用塗布液の調製に使用したカーボンブラック「#5」を全てカーボンブラック「#20」(三菱化成(株)製、PVC黒度：4)に代えた以外は、実施例1と同様にして作製した。(画像形成層の層厚：0.60 $\mu$ m) 得られた熱転写シート(K-4)を用いて、実施例1と同様にして、ブラック画像部の反射濃度(OD)を測定し、画像転写率を算出し、更にブラック画質を評価した(熱ラミネーターによるベタ濃度：1.92)。評価結果を下記表1に示す。

【0097】(比較例1)実施例1において、熱転写シートKを下記熱転写シート(K-5)に代えた以外は、実施例1と同様にして、多色の画像を形成したところ、より高温条件下でレーザ記録する程、ベタの濃度が大きく低下した。熱転写シート(K-5)は、前記熱転写シートKにおけるブラック画像形成層の層厚を0.60 $\mu$ mから0.45 $\mu$ mに代えた以外は、実施例1と同様にして作製した。得られた熱転写シート(K-5)を用いて、実施例1と同様にして、ブラック画像部の反射濃度(OD)を測定し、画像転写率を算出し、更にブラック画質を評価した(熱ラミネーターによるベタ濃度：1.

41)。評価結果を下記表1に示す。

【0098】(比較例2)実施例1において、熱転写シートKを下記熱転写シート(K-6)に代えた以外は、実施例1と同様にして、多色の画像を形成したところ、18℃30%条件下では、ベタ部に隙間が見られた。また、線画部は解像力の悪化が見られた。熱転写シート(K-6)は、前記熱転写シートKにおけるブラック画像形成層の層厚を0.60μmから0.75μmに代えた以外は、実施例1と同様にして作製した。得られた熱転写シート(K-6)を用いて、実施例1と同様にし  
て、ブラック画像部の反射濃度(OD)を測定し、画像転写率を算出し、更にブラック画質を評価した(熱ラミネーターによるベタ濃度:2.26)。評価結果を下記表1に示す。

\*【0099】(比較例3)比較例1において、マルチビーム2次元配列からなるレーザービームを、シングルビームに代えた以外は、比較例1と同様にして、多色の画像を形成したところ、比較例1で発生したベタ部の転写濃度の低下は起こらなかった。比較例1で得られた熱転写シート(K-5)を用いて、マルチビーム2次元配列からなるレーザービームを、シングルビームに代えた以外は、比較例1と同様にして、ブラック画像部の反射濃度(OD)を測定し、画像転写率を算出し、更にブラック画質を評価した(熱ラミネーターによるベタ濃度:1.41)。評価結果を下記表1に示す。

【0100】

【表1】

\*

	環境温湿度	反射濃度(OD)	転写率(%)	画質	
				ベタ部	線画部
実施例1	18℃30%RH	1.85	98.4	○	○
	23℃50%RH	1.82	96.8	○	○
	26℃65%RH	1.81	96.3	○	○
実施例2	18℃30%RH	1.94	96.5	○	○
	23℃50%RH	1.91	95.0	○	○
	26℃65%RH	1.89	94.0	○	○
実施例3	18℃30%RH	1.75	97.8	○	○
	23℃50%RH	1.74	97.2	○	○
	26℃65%RH	1.70	95.0	○	○
実施例4	18℃30%RH	1.88	97.9	○	○
	23℃50%RH	1.86	96.9	○	○
	26℃65%RH	1.84	95.8	○	○
比較例1	18℃30%RH	1.31	92.9	○	○
	23℃50%RH	1.24	87.9	△	○
	26℃65%RH	1.06	75.2	×	○
比較例2	18℃30%RH	2.10	92.9	×	×
	23℃50%RH	2.25	99.6	○	△
	26℃65%RH	2.24	99.1	○	×
比較例3	18℃30%RH	1.38	97.9	○	○
	23℃50%RH	1.35	95.7	○	○
	26℃65%RH	1.33	94.3	○	○

※比較例3では、レーザー記録時間が長くなってしまった。

【0101】表1の結果から、実施例1～4の本発明の多色画像形成方法に用いたブラックの熱転写シートによれば、異なる温湿度条件下においても、優れた画質特性を有することがわかる。一方、比較例1の多色画像形成方法に用いたブラックの熱転写シートによれば、高温条件下でベタ部の転写率が大きく低下した。また、比較例※50

※2の多色画像形成方法に用いたブラックの熱転写シートによれば、低温条件下でベタ部に転写不良による隙間が発生し、また、線画部の解像力が大きく悪化した。また、マルチビーム2次元配列のレーザービームから、シングルビームに代えた比較例3では、比較例1で起こったベタ部の転写率の低下は起きなかったものの、レーザー記

録に要する時間が長くなってしまった。

【0102】

【発明の効果】本発明によれば、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザ光により、高エネルギーでレーザ記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度の画像を受像シート上に形成し得る、多色画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多色画像形成方法の工程の概略を示した図である。

【符号の説明】

- 10 熱転写シート
- 12 支持体
- 14 光熱変換層
- 16 画像形成層
- 20 受像シート
- 22 受像シート用支持体
- 24 受像層
- 30 積層体

10

【図1】

